



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Off nlegungsschrift**
⑩ **DE 42 09 325 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 09 325.2
㉔ Anmeldetag: 23. 3. 92
㉕ Offenlegungstag: 30. 9. 93

㉑ Int. Cl. 5:
C 07 F 7/08
C 08 G 77/00
C 08 K 5/54
C 10 M 139/04
C 11 C 3/00
C 07 D 317/36
// C10N 30:02, C09K
3/18

DE 42 09 325 A 1

㉗ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉘ Erfinder:
Behr, Arno, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Handwerk,
Hans Peter, 4000 Düsseldorf, DE

㉙ Verfahren zur Herstellung verzweigter, silylierter Fettstoffe

㉚ Verzweigte, silylierte Fettstoffe lassen sich herstellen, indem man ungesättigte Fettsäuren oder deren Ester in Gegenwart von Zinnsalzen mit Silanen umsetzt. Die Produkte eignen sich zur Herstellung von Schmiermitteln, Kunststoffadditiven, Hydrophobierungsmitteln und Monomeren für silicium-haltige Polymere.

DE 42 09 325 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung verzweigter, silylierter Fettstoffe, bei dem man ungesättigte Fettsäuren oder deren Ester in Gegenwart von Zinnsalzen mit Silanen umsetzt sowie die Verwendung dieser Produkte als Schmierstoffe, Kunststoffadditive, Hydrophobierungsmittel und Zwischenprodukte für die Herstellung silicium-haltiger Polymere.

10

Stand der Technik

Silylierte Kohlenwasserstoffe stellen interessante Ausgangsprodukte für die Herstellung siliciumhaltiger Polymere dar.

15 Zu ihrer Herstellung geht man üblicherweise von Olefinen oder Acetylenverbindungen aus, die in Gegenwart von Platinkatalysatoren mit Silanen umgesetzt werden (Organometall, 10, 16 und 3750 (1991)). Aus Adv.Organomet.Chem., 17, 407 (1979) ist ferner bekannt, daß die Hydrosilylierung von Olefinen auch in Gegenwart von Nickel-, Rhodium-, Palladium oder Cobalt-Katalysatoren durchgeführt werden kann.

Aus J.Am.Oil.Chem.Soc., 51, 363 (1974) ist ferner ein Verfahren zur Addition von Silanen an Olsäuremethylester bekannt, das in Gegenwart von Platinkatalysatoren durchgeführt wird.

20 Die Verfahren des Stands der Technik weisen gemeinsam den Nachteil auf, daß die Adduktausbeuten unbefriedigend sind und die Verwendung teurer Edelmetallkatalysatoren für eine technische Realisierung nicht in Betracht kommt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung silylierter Fettstoffe zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

25

Beschreibung der Erfindung

30 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung verzweigter, silylierter Fettstoffe, das sich dadurch auszeichnet, daß man ungesättigte Fettsäuren oder deren Ester in Gegenwart von Zinnsalzen mit Silanen umsetzt.

Überraschenderweise konnte gezeigt werden, daß die Addition von Silanen an ungesättigte Fettsäuren und deren Ester rasch und mit zufriedenstellenden Adduktausbeuten erfolgt, wenn man als Katalysatoren Zinnsalze verwendet und die Reaktion gegebenenfalls in Anwesenheit von Propylencarbonat als Lösungsmittel durch-

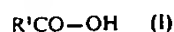
35 führt. Als Ausgangsstoffe für die Herstellung der verzweigten, silylierten Kohlenwasserstoffe kommen

- a1) ungesättigte Fettsäuren,
- a2) ungesättigte Fettsäureniedrigalkylester,
- 40 a3) ungesättigte Fettsäureglycerinester sowie

in Betracht.

a1) Unter ungesättigte Fettsäuren sind dabei Stoffe der Formel (I) zu verstehen.

45



in der
 50 R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen steht.

Typische Beispiele sind Undecensäure, Palmoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Konjuensäure, Ricinensäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Erucasäure und Clupanodonsäure. Wegen ihrer leichten Verfügbarkeit ist die Verwendung von Ölsäure bevorzugt.

55 Wie in der Fettchemie üblich, können auch technische Fettsäureschnitte eingesetzt werden, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Die Fettsäureschnitte können herstellungsbedingt auch gesättigte Anteile enthalten, sofern deren Anteil 50 Gew.-% nicht übersteigt. Vorzugsweise werden Fettsäuren mit Iodzahlen oberhalb von 50, insbesondere auf Basis von Rüböl und Sonnenblumenöl neuer Züchtung, Olivenöl, Rindertalg oder Fischöl eingesetzt.

60

a2) Unter ungesättigten Fettsäureniedrigalkylester sind die Ester der oben genannten ungesättigten Fettsäuren mit Niedrigalkoholen zu verstehen, die der Formel (II) folgen,



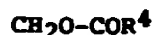
65

in der
 R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen und
 R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

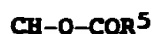
steht.

Typische Beispiele sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester der Undecensäure, Palmoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Konjuensäure, Ricinensäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Erucasäure und Clupanodonsäure. Bevorzugt ist der Einsatz von Ölsäuremethylester.

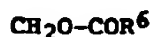
a3) Neben den Estern der genannten ungesättigten Fettsäuren mit Niedrigalkoholen kommen als Ausgangsstoffe auch die entsprechenden ungesättigten Fettsäureglycerinester in Betracht, die der Formel (III) folgen.



|



|



(III)

in der

R^4CO , R^5CO und R^6CO unabhängig voneinander für aliphatische Acylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen stehen.

Typische Beispiele sind Triglyceride auf synthetischer, insbesondere jedoch natürlicher Basis, wie Rüböl und Sonnenblumenöl neuer Züchtung, Olivenöl, Korianderöl, Erdnußöl, Baumwollsaatöl, Meadowfoamöl, Leinöl, Rindertalg, Schweineschmalz oder Fischöl. Die natürlichen Fettsäureglycerinester können gesättigte Fettsäuren sowie Partialglyceride enthalten, sofern deren Anteile jeweils nicht mehr als 50 Gew.-% ausmachen. Vorzugsweise werden Fettsäureglycerinester eingesetzt, die eine Iodzahl von 50 bis 150 aufweisen.

Unter Silanen sind vierwertige Verbindungen des Siliciums zu verstehen, in denen Si-H, Si-C- und/oder Si-Hal-Bindungen vorliegen, so z. B. Verbindungen der Formel (V).

R^9

|



|

R^{10}

(V)

in der

R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Iod sowie gegebenenfalls fluoridierte, chlorierte, bromierte und/oder iodidierte Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenylreste stehen.

Typische Beispiele sind Tetrachlorsilan, Trichlorsilan, Dichlorsilan, Monochlorsilan, Trimethylsilan, Dimethylchlorsilan, Methylchlorsilan, Triphenylsilan, Diphenylchlorsilan, Phenylchlorsilan, Dimethylphenylsilan, Diphenylphenylsilan, Methylphenylsilan und Phenylmethylchlorsilan.

Als Katalysatoren für die Addition der Silane an die ungesättigten Fettsäuren bzw. Ester kommen Zinnsalze in Betracht. Hierunter sind die Halogenide, insbesondere die Chloride sowie die Acetate und Acetylacetonate des Zinns in seinen Oxidationsstufen +II und +IV zu verstehen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Zinntetrachlorid.

Die ungesättigten Fettsäuren bzw. Ester und die Silane können im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5 eingesetzt werden.

Die Menge an Zinnsalzen kann 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 1 Mol-% — bezogen auf die ungesättigten Fettsäuren bzw. Ester — betragen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von Propylen-carbonat als Lösungsmittel durchgeführt.

Die Umsetzung gelingt bereits, wenn die einzelnen Reaktionspartner unter Erwärmen über eine gewisse Zeit miteinander in Kontakt gebracht werden. Um einen Verlust an Ausgangsstoffen zu verhindern, empfiehlt es sich, die Umsetzung in einem Druckgefäß, beispielsweise einem Glasautoklaven durchzuführen, wobei sich ein autogener Druck von 1 bis 10, vorzugsweise 1,5 bis 5 bar einstellen kann. Die Temperatur kann dabei 30 bis 150 vorzugsweise 70 bis 130°C, die Reaktionsdauer 1 bis 1500, vorzugsweise 10 bis 360 min betragen.

Wird die Reaktion in Gegenwart von Propylencarbonat durchgeführt, kann das Lösungsmittel in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Ausschütteln mit Wasser abgetrennt werden.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen verzweigten, silylierten Fettstoffe stellen im wesentlichen Gemische von 1:1-, 1:2-, 1:3- und 1:4-Addukten der Silane an die ungesättigten Fettsäuren bzw. Ester dar. Die Verteilung der Komponenten ist statistisch und ergibt sich unmittelbar aus den gewählten Einsatzverhältnissen. Durch Verwendung von Silanen mit mehr als einer Si-H-Bindung können auch mehrere ungesättigte Fettsäuren bzw. Ester über das Silicium miteinander verknüpft werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

- Die verzweigten, silylierten Fettstoffe zeigen stockpunktserniedrigende und wasserabstoßende Eigenschaften und eignen sich zur Herstellung von Schmiermitteln, Kunststoffadditiven und Hydrophobierungsmitteln, in denen sie in Mengen von 1 bis 25, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können.

- Darüber hinaus können sie als Zwischenprodukte für die Herstellung von silicium-haltigen Polymeren dienen. Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1

- In einem 100-ml-Glasautoklaven wurden 3,7 g (0,012 mol) Ölsäuremethylester (Edenor® MeTiOs, Fa. Henkel KOaA, Düsseldorf, FRG), 6,5 g (0,025 mol) Triphenylsilan sowie 0,162 g (0,000625 mol) Zinntetrachlorid vorgelegt und in 10 ml Propylencarbonat gelöst. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 24 h bei einer Temperatur von 130°C und einem autogenen Druck von 1,2 bar gerührt. Anschließend wurden nichtumgesetztes Triphenylsilan und Lösungsmittel abdestilliert. Die Ausbeute an Addukt aus Ölsäuremethylester und Triphenylsilan betrug 30 % der theoretisch möglichen Menge.

Beispiel 2

- Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 7,4 g (0,025 mol) Ölsäuremethylester, 6,8 g (0,050 mol) Trichlorsilan und 0,324 g (0,00125 mol) Zinntetrachlorid in Abwesenheit eines Lösungsmittels wiederholt. Die Adduktausbeute betrug 63 % der theoretisch möglichen Menge.

Vergleichsbeispiel 1

- Beispiel 1 wurde wiederholt, auf den Katalysator Zinntetrachlorid jedoch verzichtet. Eine Adduktbildung wurde nicht beobachtet.

Vergleichsbeispiel 2

- Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 3,7 g Ölsäuremethylester, 6,5 g Triphenylsilan und 0,14 g (0,000312 mol) Rhodumbisacetat-Dimer wiederholt. Die Adduktausbeute betrug 16 % der theoretisch möglichen Menge.

Patentansprüche

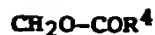
1. Verfahren zur Herstellung verzweigter, silylierter Fettstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man ungesättigte Fettsäuren oder deren Ester in Gegenwart von Zinnsalzen mit Silanen umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäuren der Formel (I) einsetzt,



- in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen steht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäureniedrigalkylester der Formel (II) einsetzt,



- in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen und R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäureglycerinester der Formel (III) einsetzt,



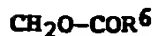
|



(III)

5

|



10

in der

R^4CO , R^5CO und R^6CO unabhängig voneinander für aliphatische Acylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen stehen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Silane der Formel (V) einsetzt,

15



|



(V)

20

|



25

in der

R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Iod sowie gegebenenfalls fluorierte, chlorierte, bromierte und/oder iodierte Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenylreste stehen.

30

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zinnsalze in Form ihrer Halogenide, Acetate und/oder Acetylacetonate einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigten Fettsäuren bzw. Ester und die Silane im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10 einsetzt.

35

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zinnsalze in Mengen von 0,1 bis 5 Mol-% — bezogen auf die ungesättigten Fettsäuren bzw. Ester — einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Propylencarbonat als Lösungsmittel durchführt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 30 bis 150°C durchführt.

40

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung unter autogenen Drücken von 1 bis 10 bar durchführt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung über einen Zeitraum von 1 bis 1500 min durchführt.

45

13. Verwendung der verzweigten, silylierten Fettstoffe nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12 zur Herstellung von Schmierstoffen, Kunststoffadditiven und Hydrophobierungsmitteln.

14. Verwendung der verzweigten, silylierten Fettstoffe nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12 als Zwischenprodukte für die Herstellung von siliciumhaltigen Polymeren.

50

55

60

65

1



1